PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-116741

(43) Date of publication of application: 21.05.1988

(51)Int.Cl.

B01J 23/56 B01D 53/36 B01J 23/76

(21)Application number: 61-262521

(71)Applicant:

TOYOTA MOTOR CORP

TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing:

04.11.1986

(72)Inventor:

MATSUMOTO SHINICHI

MIYOSHI NAOTO KIMURA MAREO OZAWA MASAKUNI ISOTANI AKIO

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

PURPOSE: To prevent the lowering in purifying capacity at high temp., by forming a catalyst for purifying exhaust gas by supporting a catalytic metal by a catalyst supporting layer consisting of cerium oxide and zirconium partially present as a composite oxide. CONSTITUTION: A catalyst for purifying exhaust gas is formed by supporting a catalytic metal by a catalyst supporting layer consisting of cerium oxide and zirconium oxide partially present at least as a composite oxide or a solid solution. In this case, the cerium atom and zirconium atom supported as the composite oxide or solid solution are pref. constituted so that the atomic ratio of the number of zirconium atom to that cerium atoms is 5:95W80:20. As the catalytic metal, a noble metal such as Pt, Rh, Pd, Ir, Ru or the like can be used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑲ 日本国特許庁(ʃP)

砂特許出頭公開

四 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63 - 116741

Int,C!,⁴	織別配号	庁内整理番号		❷公開	昭和63年(19	88)5月21日
B 01 J 23/ B 01 D 53/		A - 7918 - 4G A - 8516 - 4D				
E 01 J 23/	** - * -	A - 7918 - 4G	窄 查 倍 求	未請求	発明の数 1	(全8頁)

❷発明の名称 排気ガス浄化用触媒

> ②特 願 昭61-262521

願 昭61(1986)11月4日 83出

砂発 明 者 松 本 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 紆 **沙**発 明 洹 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 奢 伊発 明 愛知県愛知郡長久手町大字長承字樹道41番地の1 株式会 木 村 帝 夫 社豊田中央研究所内 愛知県愛知郡長久手町大字長淑字構道41番地の1 株式会 69発明 小 正 邦

社豊田中央研究所内

愛知県豊田市トヨク町1番地 トヨタ自動車株式会社 砂出 顧 人

棕式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 ⑪出 顧 人

珍代 理 人 弁理士 大川 外1名

最終質に続く

1、発明の名称

辞気ガス浄化用触丝

2. 特許請求の範囲

(1) 触機動物機と、鍵盤機能接層に組織された 放傷金属と、からなる袋気ガスが化用触媒におい

族族媒组投数はセリウム版化物とジルコニウム 酸化物とも含み、取セリウム酸化物と微ジルコニ ウム酸化物の少なくとも一郎は複合酸化物をたは 図得はとして存在していることを特徴とする提気 ガス浄化質験機。

(2) 前段複合酸化物または固溶体として銀貨さ れたセリウム原子とジルコニウム原子とは誰セリ ウム原子虫に対する疑りルコニウム原子数の原子 比が5/95~80/20となるように構成され ている特許請求の範囲第1項記載の扉気ガス巻化

3. 発明の時期な説明 [産衆上の利用分野]

本発明に自動車エンジンなどの内閣機関から排 出される存気ガス中に含まれるCO(一般化収料) 、HC(成化水素)、NO×(窒素酸化物)を除 安して存化する課気ガス浄化用動品に関するもの でめる。

[健果の皮折]

提来自動車の排気ガス浄化用熱機は、一般に動 韓退時間と、触媒担将原に狙抗された放展金融と、 からなるものが知られている。そして効果良い物 化を目的として、種々の海気ガス浄化同胞媒が個 たされている。

辦元は特公的59-41775号、特階昭59 - 9 0 6 9 5 号、特公明 5 8 - 2 0 3 0 7 号など には、セリウムを利用した技術が開示されている。 これらの排弧ガス原化用触媒ではセリウムは創化 物としておなし、(1)式に示す反応により数器 を放出あるいは取込み(酸漿ストレージ幣)、C OのよびHCの群化反応およびNOxの遠元反応 を明節してき化効準の向上を含るものである。

CeO: == CeO:-x + ŤO: -- (1)

特開昭63-116741 (2)

ところで上記(1)式の反応は健化セリウム粒子環菌で生じることがわかっている。しかしながら上記覚束の体質ガス浄化頂換塊では、800℃以上の高温で利いられると数化セリウムが拡放展して表面質が減少する場合があった。従って設置ストレージ能の低下により浄化性能が低下するという不具合があった。

C e 1-2 F ax O t-3- (5.)

(0.3≴≭≤0.5)

を形成したものが開示されている。

この訴訟ガス浄化局駐録は、複合度化物の水タル石物引為に限集するでもつ格子欠陥を呼吸させ、

競舞ストレージ効果に耐久性をもたせたものである。しかしながらこの辞気ガス浄化用度性においても、上記ほどではないが変化セリウムに対成長が生じ、浄化性能が低下することがわかった。 【発明が解放しようとする関節点】

本発明は上結事情に振みてなされたものであり、 高器度下における優化セリウムの粒成氏を向針し、 存化性能の低下を防止した排気ガス準化用監絡を 組织するものである。

[問題点を解決するための手段]

本勢明の罪気ガスや配用触媒は、放為退貨商と、 糖類退時間に退時された触媒会既と、からなる事 気ガス浄化利熱群において、

触媒但特別はセリウム酸化物とクルコニウム酸化物とを含み、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物の少なくとも一節は複合酸化物または同称体として存在していることを特徴とする。

放協組成局は放映金属が追切されるものであり、 別えば比会頭係の大きな活性アルミナ、ジルコニア、数化チクンなどを用いることができる。一般

にはナーアルミナ、 8 ー アルミナなどが用いられる。 なみ、 19 単位が聞は、 そのままの状態で同いてもよいし、 資体基材を用い、 その担体基材表面に 20 世紀 19 地名 19 である 1

なお食体無対はハニカム形状のモノリス組体能材、あるいはペレット状の損化基材など、発来と同様のものを用いることができる。また協体を材の材質は、コージェライト、ムライト、アルミナ、マグネシア、スピネルなどのセラミックス、あるいはフェライト調などの耐熱性金属など公知のものを用いることができる。

助銀銀物的に組持される助理金属としては、自金(Pt)、ロジウム(Ph)、バラジウム(Pd)、バラジウム(Pd)、バラジウム(Pd)、イリジウム(Lr)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Ge)などの賃金属、あるいはクロム(Cr)、ニッケル(Ni)、バナジウム(V)、現(Cu)、コバルト(Go)、マンガン(Mn)などの中金属など、使素と同様のものを用いることができる。

本発明の最大の物質は、競級退物層はセリウム

数化物とジルコニウム酸化物とを含み、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物の少なくとも一部は複合酸化物または麻煎体として存在しているところにある。

酸化セリウムは甲砂酸化物では粉成度し多く、本質問題のの研究によれば、1000でで加熱すると前後の、1 μ m 超級にまで粒成反することがわかっている。そして1000で加熱後に(3)はの反応により00を停化しようとしても、反応率はほとんどゼロとなってしまい。 破卅ストレージ的が潜しく値下する。

CO+CeO: - XCO: + CeO:-X … (3) そこで本発射性多級敗車研究の結果、線化セリウムと酸化ジルコニウムとを共存させて無値型したものにおいては酸化セリウムの物政反び落しく 抑制され、高温で加熱後の(3) 式の反応率も? O %以上と非常に良くなることを見出し本作用を 意度したものである。

なお、本見明者らは、酸化セリウム研末にオキシ前数ジルコニウム水溶波を含扱させ、もう一方

特開昭63-116741 (3)

₹ 9 3¥

無数担待層にセリウム酸化物とツルコニウム酸化物とを含む複合酸化物、または臨時体を形成するには、セリウム場およびジルコニウム臨の水溶液を同時にあるいは別々に触透銀料額に含氮させ、600℃以上の温度で気成することにより行うことができる。またセリウムおよびツルコニウムの少なくとも一方に熱化物を雇い、触機和物質形成

Sample	格易素	格子定数(人)
CeO:粉末	立方码	5. 414
CeO: +Zr (20mo 1%)	Ť	5. 404
CeOt+Zr (40mo1%)	†	5. 405
Zr0≀+Ce(40mcl%)	立方品(CgO:) + 正方品(ZrO:) + 単創品(*)	_
Zr0:+Ce (20mo 1%)	超上	-
ZrOi	क्षश्चर	-

対に活性アルミナ的末とな合語 B O O で以上の過度でが成化して行うこともできる。 温度がかられるのではより低い と複合酸 化物 成反が生 ない かく ない を 他 は で の 枚 成 反 が 生 な で な の 枚 成 反 が を な で な の を 化 と い ウ ム と 彼 化 ジルコニ ウム と は な で な か 後 合 酸 化 や ま と と も ー 郎 で あって も 歳 と で が な か な い の 粒 成 反 防 止 効 果 が 何 う れ る こ と は い う ま で な な い 。

また酸化セリウムと酸化ジルコニウムとは放体

をお、セリウムとシルコニウムとの比率は特に 制限されなセリウムのアとシルコニウムの情体に セリウム原子の数に対するジルコニウム原子の数 セリウム原子の数に対するジルコニウムの原子の数 の原子比が5/2000の原子比が5/2000 成するのがびましい。この原子比が5/2000 成するのがびましい。この原子比が5/2000 小さいと 酸化セリウムに 粒皮長が生じ レーシのが のたさいと ではない として をして をして をして をして をして なる ように なる。

[発明の作用および効果]

本発明の辞気ガス浄化用触媒では、触媒は特度はさりウム酸化物とシルコニウム酸化物とき合み、
たりウム酸化物とジルコニウム酸化物の少なくと
も一部は複合酸化物または耐阻体として存在している。そしてその機様はまだ明らかとなっていな

いが、複合酸化物はたは既溶体として存在することにより数化セリウムの複数反が抑制されている。

すなわち本発明の終気ガスみ化用放埓によれば、 高温下で使用した場合の関化セリウムの放浪長が 抑制されるので、酸化セリウム自体の表面結は充 分大きな切を推得できる。従って限化セリウムの 酸素ストレージ的が低下するような不具合がなく、 浄化性能を長期に裁って意像に投資することがで

[实施例]

以下実施例により具体的に説明する。

(实施厕1、比较别1)

アルミナ含有年10 wt %のアルミナソル70 0 g と、アルミナ特末1000 g と、 蒸線水30 0 g とを総合し、飛得してスクリーを調整した。このスラリーにコージェライト質からなるハニカム形状のモノリス映解化体基材を1分図表質を引起した。 空気能によりセル内のスラリーを収き飛ばし150でで1時間を免費、700でで2時間 質点した。この選作を2面後度して結性アルミナ

特開昭63-116741 (4)

からなる無処担待御を形成した。

次に何段セリクム(Cee(NOs)))がO.

り8mol/I およびオキシ関係ジルコニウム
(ZrO(NOs)に)がO. 32mol/IP 路球にた役合水溶液に、静記触等組物器を形成した
ないた役合水溶液に、静記触等組物器を形成した
をパリスを吹き飛ばして200でで3時間乾燥した。
空気中も00℃で5時間焼成した。これにより観 化セリウムおよび酸化シルコニウムを含む無端組 時間をもっモノリス退体基材(1A)を粉た。

は同体にしてモノリス担体基材(1A~1G) 次にこれらのモノリス超が基材(1A~1G) のそれぞれについて、、、放散水に設度し死分段水さ はた後引き上げで余分な水分を吹ぎ飛ばし、シニトロジアンミン会食を1.G0/9合び水溶液に 1 節間を卸した。引き上げて余分な水分を吹き飛ばし、 がし、200℃で1時間を乗した。さらに設度し が負して自食(Pt)およびロジウム(Rh)を 見持させて無燥化し、第1長に示す実施例18~ 19および比較例18、比較例10の排気ガス冷

また上記モノリス担体性材(1人~1G)を用い、塩化パラクウムを1.5g/1 含む水溶液がよび塩化ログウムを0.2g/1 含む水溶液を用いて、上記と関係にしてそれぞれの性材にパラジウム(Pd)およびロジウム(Rh)を取得させ、第2隻に示す実施例11~1」および比較例1c、比較例1do炒煮ガス亦化粉燥機を切た。

さらに上記モノリス損体整材(1A~1G)を

別い、ジニトロジアンミン白金キ1.00/16 含む水溶液、塩化パジジウムを1、00/16 含む水溶液がよび塩化ロジウムを0.20/16 含む水溶液を同いて、上記と同様にしてそれぞれの基材に白金(Pt)、パラジウム(Pd)的よびロジウム(Rh)を固好させて触域化し、第3級に示す 実路例1 K~10 および比較例1 e、比較例1 fの非常ガスを化用触媒を同た。

呼られたそれぞれの後気ガス浄化溶色域について、3~ 取列 6 気筒エンジンの葬気系に取付け、望然比(A/F)を14.6、入ガス遺底850℃の条件で200時間耐久試験を行った。そして耐久蒸放後のそれぞれの験跡について、群久基故と同一のエンジンを聞い、A/F = 14.6、入ガス温度400℃の条件下でHC、CO、NO×の多化学を創定した。

また触媒金属を指摘する前の上記モノリス原体 登場(1 5~1 G)について、それぞれ1000 でで5 時間が返し、その複優化雰囲気中900で に登録した数、600でに使った状態で一般化成

		æ	F2	нх			
		₩	鸾	_		쓮	Z Z
	18	10	ت -	P #	16	e I	18
名野教司	٦¥	18	10	10	16	11	16
Ce ((wo 1 / 1)	0. 38	91. 0	0. 20	6, 24	6.32	0,4	-
(·) B' ·)	0.32	0.24	0. 20	91. 0	0.08	•	D. 4
PtB(0/2)	1.0	1	Ţ	1	ĵ	1	1
Rha(·)	0.3	ı	ı	ı	+	-	1
HC多化等(%)	9.5	83	9.5	81	16	88	90
(*) - (0)	85	88	06	89	88	18	69
NOX " (")	8.7	88	68	88	89	86	7.1
CONSE (%)	7.2	78	9.6	7.8	80	10	0
物子(B (ium)	13	13	14	15	10	110	30

特開昭 63-116741 (5)

			77 77	15			
		Эĸ	X	-		22	\$ 50 T
	16	10	46	=	1,1	10	13
到休底 标	14	18	10	10	1E	16	16
PdB (9/8)	1, 5	÷	1	ı	ļ	٠	ı
Rh#(-)	6.2	4	ı	ı	ı	1	ŀ
HC命化器 (%)	95	94	95	94	93	88	90
(+) + 00	83	86	08	06	89	7.1	88
(-) - XON	98	87	8.7	88	88	73	1.1

			e €	HK			
		3 %	38	Ļ		퐈	计 板 倒 十
	÷	Ξ	1.0	11	10	16	J 1.
的体制材	14	18	10	10	16	16	5
Pt@(0/1)	1.0	ţ	Ţ	Ţ	î	ś	1
Pd@(·)	1.0	ŀ	1	ŧ	r	1	1
Rhall ')	0.2	1	1	1	1		١
HC存代等 (%)	54	63	94	63	92	8.7	88
(*) * 00	92	94	95	56	98	88	18
NOX = (1)	91	83	94	93	16	88	78

策をパルス状に致し、防熱(3)式に従って発生する二級化炭素器からCO転換率を求めて誤素ストレージのを数定した。

さらに上記1000℃で5時間短憩された後の 復体誘射を物発し、X額回折核にて数化セリウム の粒子径を測定した。これらの軟架を併せて第1 安~虾3 豊に示す。

(寅旌) (2 、 比较) (2)

86 丁 央 頭 稿 100~1 50m 1 / 9 および 平 場 相 孔 佳 30 0~ 4 0 0 オ ングストロームの アーアルミナ 製 状 和 体 (日 輝 ユニバー サル 〈 作 〉 製) 1 4 を 用 い、 関 俊 が 異 な る こ と 以 外 は 変 紙 例 1 および 比 投 例 1 と 回 様 の 起 色 木 都 樹 に 心 を し て 、 気 を 板 で し て 、 第 4 表 に 示 す 様 成 の 実 館 例 2 a~ 2 d か よ び 比 投 例 2 a 、 比 枚 例 2 b の 肺 気 ガ ス か 化 類 的 様 の 母 を

引られた辞気ガスが化用触点は実施例1と同な の存化率関定数額に保され、結果を第4数に示す。

		**	85 4				
		łĸ	松	2		#1	多
	28	2B	2c	20	3 <i>6</i>	28	21
Ced (mo 1/1)	0.08	0. 18	0.30	0.42	0.54	0.8	1
Zr@(*)	0.54	0.42	0, 30	0. 18	0.06	-	0.
Pt# (9/1)	1.0	•	ţ	1	7	1	ţ
Rhe · ·	0.1	•	ı	4	ł	t	1
HC#8# (%)	88	8.7	68	96	83	81	7.5
(2) . 00	62	85	87	68	91	75	99
(*) · XON	28	88	68	88	68	7.0	68

ا و و ۵

特開昭63-116741 (6)

(实施刚3、比较到3)

おられた原気ガス単化用数数は実施例1と同なの準化率別定試験に供され、結果を第5表に示す。 (実施例4、比較例4)

上記実施例3で用いた粒状钼体を妨砕して得られたケーアルミナ粉末と、酸セジルコニウム粉末を築らまの解放比に配合し、水を混合して実施例

3 と同様にスラリー化し、 同様に触媒保持層を形成した。そして各組体整材に 開樹セリウム 本溶液を 2 径板切り成立で含浸させた 後、 6 0 0 でで 5 時間焼成した。 その後実施 明 1 K~ 7 o と同様に放弦を 偶を 到均させ、 第 6 寂に 床す 実 施 例 4 a~ 4 b の 排気 ガス 浄 化 用放媒 を 存 た。 な お 比 較 明 4 で は 硝酸 セリウム 水面 放 は 含 變 し な かった。

得られた事気ガス学化用触媒は皮筋例1と同様の学化事列では壊に供され、結項を第6表に示す。 (実施例5、比較例5)

他化シルコニウム別求の代わりに酸化セリウム 放来を用い、前限セリウムの代わりにオキシ塩化 シルコニウムを用いたこと以外は実施到4、比較 例4と同様にして36 6 表に示す実施例5 a ~ 5 b、 比較例5の毎年ガスをむ解析製を費た。

得られたభ星ガス浄化角焼媽は実成別1と同様の浄化本間定試験に供され、結集を第6歳に示す。 (実施群で、比較別6)

スラリーに 観化 ジルコニウム 粉束、 酸化 セリウム粉 末 および アルミナ粉 変を 落 7 次の 組織 比とな

i	सिक्स अ	36	1	0. 2	ì	1	28	82	84
	H.	3.6	0.2	_	ļ	ı	69	98	87
		36	0. 16	0.04	1	t	93	63	94
	3	30	0.12	0.08	١	1	94	96	94
5 #	忠	30	0. 10	0. 10		1	9.5	94	83
#	₽ĸ	3b	0.08	0. 12	1	+	94	63	94
		3.8	0.04	0. 16	1.5	0.3	94	91	93
			Cell (mol/1)	Zr型(*)	Pt B (g/g)	Rhill (•)	HC体化学(%)	(•)• 00	NOx " (")

		\sim							
至金土	5	0, 30	ı	,	٤	ł	10	10	1.1
		0.30	0.30	=	+	1	95	93	91
#		0.30	0. 10	į	1, 5	0.2	94	16	06
1000000	1	1	0.40	ı	-	r	88	7.8	7.8
4		0. 20	0, 40		+	1	94	95	93
# (4)	! (3	0. 10	0.40	1.0	1.0	0.2	98	94	82
		Ce@ (mo 1/1)	Zr@(")	P(图(9/8)	PdB(-)	Rn雄(·)	HC净合學(%)	(*) * 00	NOX » (»)

-268~

特別昭63-116741 (7)

るように配合したもの、および水の混合物を用いること以外は実施例3、比較例3と調様にして、都6 数1 示す実施別6 a ~ 6 b 、比較例6 a ~ 8 b の銀気ガスが化用触媒を得た。

野られた排気ガス弾化用放ୟは実施別1と超数 の作化型器定試験に供され、数項を第7数に示す。 (実施例7、比較例7)

コージェライト 買ハニカム 根体 基材の代わりに アルミニウムを含むフェライト 系会 属ハニカム 母体 基材を用いること以外 は実施 例 1、 比較 例 1 と 同様にして 第7 表に 示す 実施 例 7 タ~ 7 b、 比較 例 7 の 接気 ガス を 化用 触媒 を 得た。

得られた集気ガスをむ用触吸は実施例 1 と同様の存化率製では繋に供され、結果を第7 妻に示す。 (実施機 6、比較例 8)

		_						т-		,
	LRW.	2	0.3	*		1	ı	88	82	84
	7	10	0. 20	0. 10	1.5	,	1	92	93	54
	148 148 148	78	0. 10	0. 20	1.5	-	0.3	93	91	93
	9 (99	,	0. 20	ı	ı	١	88	83	84
	优级别	6а	6. 20	•		ı	î	91	96	88
l	9 6	8b	0. 20	0. 10	-	Ţ	ı	94	92	92
	多是	бa	0. 10	0. 20	ı	2.0	ე. ე	96	9.1	93
·			Cell (mo!/*)	2rB(")	Pt器(0/1)	Pd& ()	Rh@(/)	开公孙氏者 (%)	(*) · 00	NOX * (*)

25 8 A

	爽饒	9 8	此级	8
	βa	90	88	85
Ce間 (mo 1/1)	0.05	0.15	0. 2	
Zr題(*)	0. 15	0. 05		0. 2
Pt煌()	1.0	*-	-	~
Rh間(")	0. 1	-	1-	-
HC停化率 (%)	78	79	71	68
CO = (#)	76	78	70	G5
NOX * (#)	75	77	69	64

(以下杂白)

扱の活性アルミナからなる脉路通行器を形成する。 この組体器等を用いて実施例1、比較例1と同様にして第8点に示す実施例8ヵ~86、比較別8 っ~86の嫌気ガス事化用触難を得た。

切られた被気ガス部化用放成は実施別1と同型の冷化率制定試験に収され、結果を第13 表に示す。 (評議)

それぞれの表より明らかに、いずれの変数がも 比較別に比べて存化率に優れている。これは、実 佐州の作気ガス準化別協設には酸化セリウムと酸 化ジルコニウムとが少なくとも一部複合酸化物ま たは固帯体として供存している効果によるもので あることが明らかである。

また野1異より突逸掛の非気ガスが化りか深では、酸化セリウムの粒成長はほとんどなく、使ってCO配換事(数者ストレージ胎)に煩れていることが明らかである。そしてセリウム原子に対するジルコニウム原子のモル比が大きくなるにつれて粒子達が小さくなり、逆にCO転換率が低下する傾向も致力取ることができる。

特開昭 63-116741 (8)

第1頁の銃き

受知県愛知郡長久手町大宇長和宇墳道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内